

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 196 39 174 A 1

⑤ Int. Cl.⁸:
C 23 C 18/34
C 23 C 18/42

⑲ Aktenzeichen: 196 39 174.1
⑳ Anmeldetag: 24. 9. 86
㉑ Offenlegungstag: 24. 4. 87

DE 196 39 174 A 1

⑳ Unionspriorität: ㉒ ㉓ ㉔
23.10.85 JP 7-299186

㉕ Anmelder:
C. Uyemura & Co., Ltd., Osaka, JP

㉖ Vertreter:
TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81879 München

㉗ Erfinder:
Uchida, Hiroki, Hirakata, Osaka, JP; Kiso, Masayuki,
Hirakata, Osaka, JP; Nakamura, Takayuki, Hirakata,
Osaka, JP; Kamitani, Tohru, Hirakata, Osaka, JP;
Sasaki, Rumiko, Hirakata, Osaka, JP; Shimizu,
Koichiro, Hirakata, Osaka, JP

㉘ Lösung und Verfahren für das außenstromlose Vernickeln

㉙ Zu einer Lösung für das stromlose Vernickeln, umfasst ein wasserlösliches Nickelsalz, ein Reduktionsmittel und einen Komplexbildner, wird eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung gegeben, beispielsweise Natriumthiosulfat, Dithionat, Polythionat und Dithionat. Die Erfindung sieht ebenso ein Verfahren zum stromlosen Dickvergolden vor, umfassend die Schritte des Eintauchens des Werkstücks in ein Bad für stromloses Vernickeln, wodurch auf dem Werkstück chemisch ein Nickelüberzug abgeschieden wird, und des Eintauchens des vernickelten Werkstücks in ein Bad für stromloses Vergolden, wodurch auf dem Werkstück chemisch ein Goldüberzug abgeschieden wird.

DE 196 39 174 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02.97 702 017/505

12/23

DE 196 39 174 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Lösung für das (außen)stromlose Vernickeln mit einer verbesserten Fähigkeit zur Ausbildung feiner Muster und ein Verfahren zum chemischen Abscheiden eines Nickelüberzuges auf einem Werkstück. Sie betrifft ebenso ein Verfahren zum (außen)stromlosen elektrolytischen Dickvergolden, das in der Lage ist, auf einem chemisch vernickelten Werkstück chemisch einen dicken Goldüberzug abzuscheiden, welches Verfahren bei der Ausbildung von Goldüberzügen auf Leiterplatten und elektronischen Teilen industriell vorteilhaft ist.

Das (außen)stromlose oder chemische Vernickeln wurde wegen seiner vorteilhaften Merkmale auf einer großen Vielzahl von Gebieten angewandt. Beispielsweise wurde das stromlose Vernickeln in breitem Umfang bei elektronischen Geräten angewandt. Die Technologie des stromlosen Vernickelns hat jedoch nicht vollkommen Stand gehalten mit dem dringenden Bedarf von der elektronischen Anwendungsseite her.

Die Nachfrage nach einer Gewichtsreduzierung elektronischer Geräte förderte die Steigerung der Dichte der Komponenten-Schaltungen und führte zu feineren Schaltungsmustern. Es treten zahlreiche Probleme auf, wenn herkömmliche Lösungen für außenstromloses Plattieren zum Plattieren auf solchen feinen Mustern verwendet werden. Eine verringerte Linienbreite ergibt das Problem, daß die Plattierung eine dünne Schulter aufweist. Ein enger Musterabstand ergibt Probleme hinsichtlich eines verringerten Widerstands zwischen Linien bzw. Leiterbahnen durch Plattierungsvorsprünge oder -auswüchse sowie eines Kurzschlusses durch eine Plattierungsbrücke. Der Ausdruck "dünne Schulter" bedeutet, daß eine Plattierung nicht vollständig auf einer Schulter einer Leiterbahn bei Betrachtung im Querschnitt abgeschieden worden ist, und daß der Plattierungsbereich an der Schulter signifikant dünner ist als der Rest der Plattierung. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß der Stabilisator übermäßig an der Schulter haftet und so eine Metallabscheidung behindert. Der Ausdruck "Plattierungsauswuchs" bedeutet, daß die Plattierung von metallischen Kupfer- oder Leiterbahnen herausragt und ein Überzug sich um die Leitungsbahnen herum abscheidet. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß nach einer Palladium (Aktivator)-Behandlung haftend um die Leiterbahnen herum zurückgebliebene Palladiumionen mittels der Lösung zum stromlosen Vernickeln zu metallischem Palladium reduziert werden, welches eine Katalyse ausübt und zu einer Nickelabscheidung darauf beiträgt.

Ebenso wird das stromlose Vergolden oft auf dem Gebiet industrieller Elektronikteile wie Leiterplatten, keramischer IC-Packungen, ITO-Substrate und IC-Karten angewandt, da Gold viele Vorteile aufweist einschließlich elektrischer Leitfähigkeit, physikalischer Eigenschaften wie Thermokompression-Bindfähigkeit, Oxidationsbeständigkeit und chemische Beständigkeit. Es ist ein wichtiges Problem in der Leiterplattenindustrie, in wirksamer Weise dicke Goldüberzüge chemisch abzuscheiden.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, eine Lösung und ein Verfahren zum stromlosen Vernickeln vorzusehen, welche die Probleme einer dünnen Schulter auf Musterlinien bzw. -bahnen und eines Nickelüberzugsauswuchses überwinden und hinsichtlich der Feinmusterdefinition verbessert sind.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zum stromlosen Dickvergolden vorzusehen, welches darin industriell vorteilhaft ist, daß ein dicker Goldüberzug innerhalb einer kurzen Zeit chemisch abgeschieden werden kann.

Gemäß der Erfindung hat sich gezeigt, daß durch Zusatz einer Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung, typischerweise eines Thiosulfats, Dithionats, Polythionats oder Dihionits, zu einer Lösung für das stromlose Vernickeln völlig unerwartet die Probleme einer dünnen Schulter und eines Nickelplattierungsauswuchses überwunden werden können und das Problem einer Kurzschlußbildung durch Brücken eliminiert ist. Es hat sich weiterhin gezeigt, daß wenn ein Werkstück einer chemischen Nickelplattierung in einem stromlosen Nickelplattierungsbad, das eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung enthält, unterzogen wird und das nickelplattierte Werkstück weiterhin einer chemischen Goldplattierung unterzogen wird, ein Goldüberzug schnell bis zu einer wesentlichen Dicke abgeschieden werden kann.

Es hat sich darüber hinaus gezeigt, daß wenn ein Werkstück zuerst in ein Bad für stromloses Vernickeln, das keine Verbindung mit einer Schwefelzu-Schwefel-Bindung enthält, für die chemische Abscheidung eines Nickelgrundüberzuges auf dem Werkstück eingetaucht und danach in ein Bad für stromloses Vernickeln, das eine Verbindung mit einer Schwefelzu-Schwefel-Bindung enthält, für die chemische Abscheidung eines Nickelüberzugs auf dem Nickelgrundüberzug eingetaucht, und das zweifach nickelplattierte Werkstück weiterhin einer chemischen Goldplattierung unterzogen wird, ein Goldüberzug in kurzer Zeit bis zu einer wesentlichen Dicke abgeschieden werden kann. Der Goldüberzug weist eine ausgezeichnete äußere Erscheinung auf, die im Verlaufe der Zeit keiner Verfärbung unterliegt. Die vorliegende Erfindung basiert auf diesen Erkenntnissen.

Gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung wird eine Lösung zum außenstromlosen Vernickeln vorgesehen, umfassend ein wasserlösliches Nickelsalz, ein Reduktionsmittel, einen Komplexbildner und eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung.

Gemäß einem zweiten Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zum stromlosen Vernickeln vorgesehen, umfassend den Schritt des Eintauchens eines Werkstücks in die oben definierte Lösung für das stromlose Vernickeln, wodurch auf dem Werkstück chemisch ein Nickelüberzug abgeschieden wird.

Gemäß einem dritten Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zum außenstromlosen Dickvergolden vorgesehen, umfassend die Schritte des Eintauchens eines Werkstücks in die oben definierte Lösung zum stromlosen Vernickeln, wodurch auf dem Werkstück chemisch ein Nickelüberzug abgeschieden wird, und des Eintauchens des vernickelten bzw. nickelplattierten Werkstücks in ein Bad für stromloses Vergolden, wodurch auf dem Werkstück chemisch ein Goldüberzug abgeschieden wird.

Gemäß einem weiteren Aspekt sieht die Erfindung ein Verfahren zum außenstromlosen Dickvergolden vor, umfassend die Schritte des Eintauchens eines Werkstücks in ein Bad zum stromlosen Vernickeln, welches keine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung enthält, wodurch auf dem Werkstück chemisch ein Nickel-

DE 196 39 174 A1

grundüberzug abgeschieden wird; des Eintauchens des Werkstücks in ein Bad für außenstromloses Vernickeln, das eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung enthält, wodurch auf dem Nickelgrundüberzug chemisch ein Nickelüberzug abgeschieden wird; und des Durchführens eines stromlosen Vergoldens auf dem zweifach nickelplattierten Werkstück.

Die Erfindung wird anhand der Zeichnungen näher erläutert.

Fig. 1 ist ein Diagramm, welches die Dicke eines Goldüberzugs als eine Funktion der Plattierungszeit zeigt, wenn ein Goldüberzug auf einem chemisch abgeschiedenen Nickelüberzug chemisch abgeschieden wird.

Fig. 2 ist eine schematische Querschnittsansicht einer Überzugstruktur auf einem Werkstück mit einem Nickelüberzug und einem Goldüberzug, welche Nadellöcher zeigt, die sich durch den Nickelüberzug erstrecken.

Fig. 3 ist eine schematische Querschnittsansicht einer Überzugstruktur auf einem Werkstück mit einem Nickelgrundüberzug, einem Nickelüberzug und einem Goldüberzug, welche Nadellöcher zeigt, die sich durch den Nickelüberzug erstrecken.

Im allgemeinen enthält eine Lösung für das stromlose Vernickeln ein wasserlösliches Nickelsalz, ein Reduktionsmittel und einen Komplexbildner.

Nickelsulfat und Nickelchlorid sind typisch für das wasserlösliche Nickelsalz. Die Menge des verwendeten Nickelsalzes beträgt vorzugsweise 0,01 bis 1 Mol/Liter, weiter vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Mol/Liter.

Beispiele des Reduktionsmittels umfassen hypophosphorige Säure, Hypophosphite wie Natriumhypophosphit, Dimethylaminboran, Trimethylaminboran und Hydrazin. Die Menge des verwendeten Reduktionsmittels beträgt vorzugsweise 0,01 bis 1 Mol/Liter, weiter vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Mol/Liter.

Beispiele des Komplexbildners umfassen Carbonsäuren wie Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure und Zitronensäure, Natriumsalze von Carbonsäuren, und Aminosäuren wie Glycin, Alanin, Iminodisäure, Alginate und Glutaminsäure. Die Menge des verwendeten Komplexbildners beträgt vorzugsweise 0,01 bis 2 Mol/Liter, weiter vorzugsweise 0,05 bis 1 Mol/Liter.

Oftmals wird ein Stabilisator weiterhin der Lösung für das stromlose Vernickeln zugesetzt. Beispielhafte Stabilisatoren sind wasserlösliche Bleisalze wie Bleiacetat und Schwefelverbindungen wie Thiodiglycolsäure. Der Stabilisator wird vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 100 mg/Liter verwendet.

Gemäß der Erfindung wird eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung der Lösung für das stromlose Vernickeln hinzugefügt. Der Zusatz dieser Verbindung ermöglicht es der Lösung, chemisch einen Nickelüberzug ohne die Probleme einer dünnen Schicht und eines Nickelüberzugsanwachses abzuscheiden, wenn die Plattierung auf einem feinen Muster durchgeführt wird.

Die Verbindungen mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung sind vorzugsweise anorganische Schwefelverbindungen wie Thiosulfate, Dithionate, Polythionate und Dithionite, obwohl organische Schwefelverbindungen verwendbar sind. Die Polythionate besitzen die Formel: $\text{O}_3\text{S}_n-\text{SO}_3$, worin n für 1 bis 4 steht. Oftmals werden wasserlösliche Salze, typischerweise Alkalimetallsalze eingesetzt. Die Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung wird vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 100 mg/Liter, insbesondere 0,05 bis 50 mg/Liter zugesetzt. Weniger als 0,01 mg/Liter der Verbindung wären ineffektiv für die erfindungsgemäßen Zwecke, wohingegen mehr als 100 mg/Liter der Verbindung die Abscheidung eines Nickelüberzugs verhindern würden.

Die erfindungsgemäße Lösung zum stromlosen Vernickeln besitzt einen pH von 4 bis 7, insbesondere von 4 bis 6.

Unter Verwendung der Lösung für das stromlose Vernickeln mit der obengenannten Zusammensetzung kann ein Nickelüberzug chemisch auf einem feinen Muster oder Werkstück durch herkömmliche Techniken ausgebildet werden, d. h. einfach durch Eintauchen des Werkstücks in die Plattierungslösung. Das zu plattierende Werkstück besteht aus einem Metall, welches die reduzierende Abscheidung eines stromlosen Nickelüberzuges katalysieren kann, wie Eisen, Cobalt, Nickel, Palladium oder Legierungen hiervon. Nichtkatalytische Metalle können insoweit verwendet werden, als sie einer galvanischen Initiierung durch Anlegen von Strom an das Werkstück unterzogen werden, bis die reduzierende Abscheidung eingeleitet ist. Alternativ wird das stromlose Plattieren auf einem nichtkatalytischen Metallwerkstück durchgeführt, nachdem ein Überzug eines katalytischen Metalls, wie vorangehend erwähnt, vorausgehend darauf abgeschieden worden ist. Weiterhin kann das stromlose Plattieren auf einem Werkstück aus Glas, Keramik, Kunststoff oder nichtkatalytischen Metallen durchgeführt werden, nachdem katalytische Metallkerne, wie Palladiumkerne mittels herkömmlicher Technik darauf aufgebracht worden sind. Die Plattierungstemperatur beträgt vorzugsweise 40 bis 95°C, insbesondere 60 bis 95°C. Falls erwünscht, wird die Plattierungslösung während dem Plattieren bewegt bzw. gerührt.

Wenn ein Nickelüberzug auf einem feinen Muster aus einer erfindungsgemäßen Bad für das stromlose Vernickeln abgeschieden wird, tritt geringe Verformung an Musterflansschultern auf und das Kurzschlußproblem durch Brücken aufgrund von Nickelüberzugsanwachsen wird überwunden.

Das Werkstück mit einem darauf chemisch abgeschiedenen Nickelüberzug ist für das stromlose Vergolden geeignet bzw. anwendbar. Insbesondere wenn ein stromloses Vergolden auf einem Nickelüberzug durchgeführt wird, welcher aus einer Lösung für stromloses Vernickeln, welche dadurch charakterisiert ist, daß sie eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung enthält, abgeschieden worden ist, kann ein dicker Goldüberzug innerhalb kurzer Zeit abgeschieden werden, verglichen mit dem stromlosen Vergolden auf einem Nickelüberzug, welcher auf einer herkömmlichen Lösung für stromloses Vernickeln chemisch abgeschieden worden ist.

Das hier verwendete Bad für das stromlose Vergolden enthält eine Goldquelle, einen Komplexbildner sowie weitere Komponenten. Die Goldquelle kann aus den üblicherweise bei herkömmlichen Goldplattierungsbädern eingesetzten gewählt werden, beispielsweise Goldcyanid, Goldsulfid und Goldthiosulfat. Ein wasserlösliches Salz eines Goldcyanids wie Kaliumgoldcyanid ist besonders geeignet. Die Menge der zugegebenen Goldquelle ist nicht kritisch, obwohl die Goldkonzentration in dem Bad vorzugsweise 0,5 bis 10 g/Liter, insbesondere 1 bis 5 g/Liter beträgt. Die Abscheidungsrate erhöht sich wesentlich im Verhältnis zu der Menge an zugesetzter

DE 196 39 174 A1

Goldquelle, d. h. der Goldionenkonzentration in dem Bad. Eine Goldkonzentration von mehr als 10 g/Liter ergibt eine erhöhte Abscheidungsrate, verleiht jedoch dem Bad geringere Stabilität. Eine Goldkonzentration von weniger als 0,5 g/Liter führt zu einer sehr geringen Abscheidungsrate.

Es können beliebige der bestens bekannten Komplexbildner in dem Bad zum stromlosen Vergolden verwendet werden. Beispielsweise eignen sich Ammoniumsulfat, Aminocarboxylate, Carboxylate und Hydroxycarboxylate. Der Komplexbildner wird vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 300 g/Liter, insbesondere 10 bis 200 g/Liter hinzugefügt. Weniger als 5 g/Liter des Komplexbildners wären weniger wirksam und würden in nachteiliger Weise die Lösungsstabilität beeinträchtigen. Mehr als 300 g/Liter des Komplexbildners wären unökonomisch, da kein zusätzlicher Effekt erzielt wird.

Weiterhin können Thiosulfate, Hydrazin und Ascorbate als Reduktionsmittel eingemischt werden. Beispielsweise Thiosulfate sind Ammoniumthiosulfat, Natriumthiosulfat und Kaliumthiosulfat. Die Reduktionsmittel können alleine oder in Vermischung aus zwei oder mehreren verwendet werden. Die Menge des zugesetzten Reduktionsmittels ist nicht kritisch, obwohl eine Konzentration von 0 bis 10 g/Liter, insbesondere 0 bis 5 g/Liter bevorzugt ist. Die Abscheidungsrate erhöht sich im wesentlichen anteilmäßig zu der Konzentration des Reduktionsmittels. Bei Zugabe von mehr als 10 g/Liter an Reduktionsmittel ist die Abscheidungsrate nicht weiter erhöht und das Bad würde weniger stabil sein. Selbst wenn das Reduktionsmittel nicht zugesetzt wird, findet die Goldabscheidung durch eine Substitutionsreaktion mit Nickel statt.

Zusätzlich zu den obengenannten Komponenten kann das Bad für das stromlose Vergolden weiterhin pH-Einstellungsmittel wie Phosphate, Phosphite und Carboxylate, Kristall-Einstellungsmittel wie Ti, As und Pb sowie weitere verschiedene Additive enthalten.

Das Bad für das stromlose Vergolden wird vorzugsweise bei etwa Neutralität, oftmals bei pH 3,5 bis 9, insbesondere pH 4 bis 9 eingesetzt.

Das Bad für das stromlose Vergolden wird hierin als Dickschichtsystem verwendet. Das erfindungsgemäße Verfahren zum stromlosen Vergolden kann in herkömmlicher Weise durchgeführt werden, mit der Ausnahme, daß das vorgenannte Bad für das stromlose Vergolden verwendet wird. Unter Verwendung des vorgenannten Bads für das stromlose Vergolden kann ein Goldüberzug direkt auf einem Werkstück mit einem gemäß der Erfindung darauf chemisch abgeschiedenen Nickelüberzug chemisch abgeschieden werden. Insbesondere bei dem Bestreben, einen dicken Goldüberzug auszubilden, ist es bevorzugt, daß einer stromlosen Goldvorplattierung eine stromlose Dickgoldplattierung folgt. Die vorausgehende stromlose Goldvorplattierung dient zur Modifizierung der Oberfläche des nickelplattierten Werkstücks, um so für die nachfolgende Dickgoldplattierung aufnahmefähig zu sein. Als ein Ergebnis haftet der nachfolgende Dickgoldüberzug fest an dem darunterliegenden Werkstück und ergibt eine gleichmäßige Dicke.

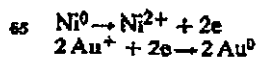
Das hier verwendete Bad für die stromlose Goldvorplattierung besitzt eine Zusammensetzung einschließlich einer wie oben erwähnten Goldquelle in einer Konzentration von 0,5 bis 10 g/Liter, insbesondere 1 bis 5 g/Liter Gold und eines Komplexbildners wie EDTA, Alkalimetallsalze hiervon und den oben beispielhaft angegebenen Mitteln in einer Konzentration von 5 bis 300 g/Liter, insbesondere 10 bis 200 g/Liter. Das Bad wird auf einen pH von 3,5 bis 9 eingestellt.

Wenn eine Goldplattierung unter Verwendung des obengenannten Bads für stromloses Vergolden durchgeführt wird, umfassen bevorzugte Plattierungsbedingungen eine Temperatur von 20 bis 95°C, insbesondere 30 bis 90°C und eine Zeit von 1/2 bis 30 min, insbesondere 1 bis 15 min für das Bad zum stromlosen Goldvorplattieren und eine Temperatur von 20 bis 95°C, insbesondere 50 bis 90°C und eine Zeit von 1 bis 60 min, insbesondere 3 bis 40 min für das Bad für die stromlose Dickvergoldung. Wenn die Badtemperatur für die stromlose Dickvergoldung weniger als 20°C beträgt, ist die Abscheidungs geschwindigkeit gering, was für einen Dicküberzug weniger produktiv und unökonomisch ist. Temperaturen von mehr als 95°C können eine Zersetzung des Plattierungs-bads bewirken.

Wenn eine stromlose Dickvergoldung direkt auf dem nickelplattierten Werkstück durchgeführt wird, sollte das Bad vorzugsweise eine Temperatur von 50 bis 95°C, insbesondere 70 bis 90°C, aufweisen. Badtemperaturen unterhalb 50°C führen zu einer geringen Abscheidungsrate, wohingegen Badtemperaturen über 95°C die Abscheidungsrate erhöhen, jedoch den resultierenden Goldüberzug weniger stabil machen.

Gemäß der Erfindung kann ein dicker Goldüberzug abgeschieden werden durch Durchführen des stromlosen Vergoldens auf einem Nickelüberzug, welcher chemisch aus einer Lösung für stromloses Vernickeln, die dadurch charakterisiert ist, daß sie eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung enthält, abgeschieden worden ist. In dieser Hinsicht ist es empfehlenswert, das stromlose Vernickeln auf einem Werkstück in einem Bad, das keine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, durchzuführen, um chemisch einen Nickelgrundüberzug abzuscheiden, danach stromloses Vernickeln in einem Bad, das eine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, für die chemische Abscheidung eines Nickelüberzugs auf dem Nickelgrundüberzug durchzuführen und schließlich das stromlose Vergolden durchzuführen.

Die Gründe werden nachfolgend beschrieben. Unabhängig vom Vorliegen eines Reduktionsmittels in dem Bad für das stromlose Vergolden findet die chemische Plattierung von Gold im wesentlichen durch Substitutionsreaktion mit einem stromlosen Nickelüberzug (presumably aus einem Bad, das eine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält) statt, insbesondere wenn die Goldquelle des Bades für das stromlose Vergolden ein Salz eines Goldcyanids ist, d. h. durch einen Mechanismus, bei dem das Goldion Au^+ in gleicher Weise reduziert wird, wie der Nickelüberzug in dem Bad für das stromlose Vergolden aufgelöst wird.



Bezugnehmend auf Fig. 2 trägt ein Werkstück 1 einen Nickelüberzug 2, der darauf aus einem Bad zum stromlo-

DE 196 39 174 A1

sen Vernickeln, das eine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, abgeschieden worden ist, und einen Goldüberzug 3, der darauf aus einem Bad für stromloses Vergolden abgeschieden worden ist. Der obengenannte Mechanismus schlägt vor, daß während dem chemischen Plattieren von Gold der Nickelüberzug 2 lokal zur Bildung von Nadellöchern 4, welche das Werkstück 1 erreichen, aufgelöst werden kann. Unter der Situation, daß die Nadellöcher 4 sich tief in das Werkstück erstrecken, kann, wenn das Werkstückgrundmaterial ein korrodierbares Metall wie Kupfer ist, das korrodierbare Metall herausgelöst werden. Nachdem es einmal herausgelöst worden ist, migriert das korrodierbare Metall durch die Nadellöcher und verschmutzt das Bad für das stromlose Vergolden und den abzuschheidenden Goldüberzug, wobei dieser verfärbt wird.

Fig. 3 zeigt die Struktur der bevorzugten Ausführungsform, bei der ein Nickelgrundüberzug 5 zwischen dem Werkstück 1 und dem Nickelüberzug 2 vorgesehen wird. Im einzelnen wird der Nickelgrundüberzug 5 auf dem Werkstück 1 aus einem Bad für stromloses Vernickeln, das keine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, abgeschieden und der Nickelüberzug 2 darauf aus einem Bad für stromloses Vernickeln, das eine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, abgeschieden. Hinsichtlich der Auflösungsrate des stromlosen Nickelüberzugs in einem Bad für stromloses Vergolden (die Umwandlungsrate von einem Goldion zu metallischem Gold) ist der Nickelüberzug 2, welcher aus einem Bad für stromloses Vernickeln, das eine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, signifikant schneller als der Nickelgrundüberzug 5, der aus einem Bad für das stromlose Vernickeln, das keine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, resultiert. D.h. der Nickelgrundüberzug 5, der aus einem Bad für stromloses Vernickeln resultiert, das keine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, besitzt eine sehr geringe Auflösungsrate bzw. langsame Auflösungsgeschwindigkeit. Selbst wenn dann der Nickelüberzug 2, der aus dem Bad für das stromlose Vernickeln resultiert, das eine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, lokal aufgelöst wird, um durch den Überzug 2 hindurch Nadellöcher 4 zu bilden, wie in Fig. 3 gezeigt, enden diese Nadellöcher 4 an der Oberfläche des Nickelgrundüberzugs 5. Keine Nadellöcher erstrecken sich weiterhin in den Nickelgrundüberzug 5. Die sich daraus ergebende Situation ist die, daß neue Nadellöcher in dem Nickelüberzug 2 an unterschiedlichen Stellen gebildet oder die vorausgehend gebildeten Nadellöcher 4 seitlich verbreitert werden.

Wenn demzufolge stromloses Vergolden durchgeführt wird, nachdem der Nickelüberzug 2 aus einem Bad für das stromlose Vernickeln, das eine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, auf dem Nickelgrundüberzug 5, der aus einem Bad für das stromlose Vernickeln resultiert, das keine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, abgeschieden worden ist, kann ein Goldüberzug von wesentlicher Dicke innerhalb kurzer Zeit abgeschieden werden ohne die Probleme, daß das Bad für das stromlose Vergolden mit Metallionen, die sich aus dem Werkstück-Basismaterial herauslösen, verschmutzt und der Goldüberzug hiermit verfärbt werden kann.

Die Zusammensetzung des Bades für das stromlose Vernickeln, das keine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, kann die gleiche sein wie die Zusammensetzung des vorgenannten Bades für das stromlose Vernickeln, welches eine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, mit der Ausnahme, daß die Verbindung mit einer S-S-Bindung weggelassen wird. Die Plattierungsbedingungen können ebenso die gleichen sein.

Demgemäß ist die bevorzugte Ausführungsform der Verwendung eines Nickelgrundüberzugs in vorteilhafter Weise anwendbar, wenn das Basismetall des Werkstücks ein korrodierbares Metall wie Kupfer ist, wenn beispielsweise das Werkstück eine Leiterplatte ist.

Vorzugsweise hat der Nickelgrundüberzug, der aus einem Bad für das stromlose Vernickeln, das keine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, resultiert, eine Dicke von 0,5 bis 5 µm, insbesondere 1 bis 3 µm. Auf diesem Nickelgrundüberzug wird ein Nickelüberzug aus einem Bad für das stromlose Vernickeln, das eine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält abgeschieden, vorzugsweise bis zu einer Dicke von 0,5 bis 3 µm, insbesondere 1 bis 5 µm.

Wenn die Werkstückbasis kein korrodierbares Metall ist, kann ein Nickelüberzug direkt auf dem Werkstück aus einem Bad für stromloses Vernickeln, das eine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, abgeschieden werden. Bei dieser Ausführungsform besitzt der Nickelüberzug vorzugsweise eine Dicke von 0,5 bis 10 µm, insbesondere 1 bis 8 µm. Vorzugsweise wird der Nickelüberzug bis zu einer ausreichenden Dicke abgeschieden, um zu verhindern, daß Nadellöcher sich durch den Überzug hindurch erstrecken oder um Nadellöcher zu verringern.

Die Dicke des stromlosen Goldüberzugs ist nicht kritisch, obwohl diese im allgemeinen 0,1 bis 2 µm, vorzugsweise 0,3 bis 0,8 µm beträgt.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Vergleichsbeispiel 1

Nickelsulfat	20 g/l
Natriumhypophosphat	20 g/l
Äpfelsäure	10 g/l
Natriumsuccinat	20 g/l
Bleion	1,0 mg/l
pH	4,6
Temperatur	85°C

DE 196 39 174 A1

Vergleichsbeispiel 2

5	Nickelsulfat	20 g/l
	Natriumhypophosphit	20 g/l
	Äpfelsäure	10 g/l
	Natriumsuccinat	20 g/l
	Thiodiglycolsäure	10 mg/l
	pH	4,6
10	Temperatur	85° C

Beispiel 1

15	Nickelsulfat	20 g/l
	Natriumhypophosphit	20 g/l
	Äpfelsäure	10 g/l
	Natriumsuccinat	20 g/l
	Bleüon	1,0 mg/l
20	Natriumthiosulfat	1,0 mg/l
	pH	4,6
	Temperatur	85° C

Beispiel 2

25	Nickelsulfat	20 g/l
	Natriumhypophosphit	20 g/l
30	Äpfelsäure	10 g/l
	Natriumsuccinat	20 g/l
	Bleüon	1,0 mg/l
	Natriumdithionat	5,0 mg/l
35	pH	4,6
	Temperatur	85° C

Beispiel 3

40	Nickelsulfat	20 g/l
	Natriumhypophosphit	20 g/l
	Äpfelsäure	10 g/l
	Natriumsuccinat	20 g/l
45	Bleüon	1,0 mg/l
	Natriumdithionat	9,0 mg/l
	pH	4,6
	Temperatur	85° C

50 Unter Verwendung der jeweiligen Plattierungsbedingungen bei der angegebenen Temperatur wurde Nickel chemisch auf einem Testmuster aus Kupfer mit einer Dicke von 18 µm, einer Linienbreite von 50 µm und einer Schlitzbreite von 50 µm abgeschieden, um einen Nickelüberzug von 5,0 µm Dicke zu bilden. Durch ein Stereomikroskop wurde der Nickelüberzug visuell hinsichtlich der Ausbildung von Brücken aus Nickel über Schaltungslinien begutachtet. Das Muster wurde geschnitten und der Schaltungsbereich einer Leitungslinie wurde hinsichtlich Schalterverdünnung durch ein Stereomikroskop begutachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

DE 196 39 174 A1

Tabelle 1

Nickelüberzug	Vgl.bsp. 1	Vgl.bsp. 2	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	5
Auswuchs	Gefunden	Gefunden	Nein	Nein	Nein	10
Brücke	Gefunden	Gefunden	Nein	Nein	Nein	
Dünne Schulter	Gefunden	Gefunden	Nein	Nein	Nein	

Beispiel 4

Unter Verwendung der Lösung für stromloses Vernickeln aus Beispiel 1 wurde ein Nickelüberzug von 5 µm Dicke chemisch auf einem Kupferstreifen abgeschieden. Dann wurde auf dem nickelplattierten Kupferstreifen eine Vorplattierung in einer Lösung für stromloses Vorvergolden mit der nachfolgenden Zusammensetzung unter den folgenden Bedingungen durchgeführt und danach darauf ein dicker Goldüberzug in einer Lösung für stromloses Dickvergolden der nachfolgenden Zusammensetzung unter den folgenden Bedingungen chemisch abgeschieden. Die Dicke des Goldüberzugs wurde in Abständen gemessen. Die Ergebnisse sind in dem Diagramm der Fig. 1 aufgetragen.

Lösung für das stromlose Goldvorplattieren

$\text{KAu}(\text{CN})_2$ (Au 1,0 g/l)	1,5 g/l
EDTA · 2 Na	5,0 g/l
Dikaliumcitrat	30,0 g/l
pH	7
Temperatur	90°C
Zeit	7 min

Lösung für das stromlose Dickvergolden

$\text{KAu}(\text{CN})_2$ (Au 4,0 g/l)	5,9 g/l
Ammoniumsulfat	200 g/l
Natriumthiosulfat	0,5 g/l
Ammoniumphosphat	5,0 g/l
pH	6
Temperatur	90°C

Vergleichsbeispiel 3

Beispiel 4 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß die Lösung für das stromlose Vernickeln aus Vergleichsbeispiel 1 verwendet wurde. Die Ergebnisse sind ebenfalls in dem Diagramm der Fig. 1 aufgetragen.

Aus Fig. 1 ist zu erschen, daß wenn das stromlose Vernickeln (Beispiel 4) auf dem Nickelüberzug durchgeführt wurde, welcher chemisch aus der Lösung für stromloses Vernickeln aus Beispiel 1 abgeschieden worden ist, ein signifikant dicker Goldüberzug pro Zeiteinheit abgeschieden werden kann, verglichen mit dem stromlosen Goldüberzug (Vergleichsbeispiel 3) auf dem Nickelüberzug, welcher chemisch aus der Lösung für stromloses Vernickeln aus Vergleichsbeispiel 1 abgeschieden worden ist. Es kann ein Goldüberzug mit einer Dicke von 0,5 µm oder mehr in einer kurzen Zeit abgeschieden werden.

Beispiel 5

Unter Verwendung einer Lösung für stromloses Vernickeln der nachfolgenden Zusammensetzung wurde ein chemisches Vernickeln während 15 min unter den nachfolgend angegebenen Bedingungen durchgeführt, um einen Nickelgrundüberzug von 2,5 µm Dicke auf einem Kupferstreifen abzuscheiden.

DE 196 39 174 A1

Nickelgrundüberzug

	Nickelsulfat	20 g/l
	Natriumhypophosphit	20 g/l
5	Äpfelsäure	10 g/l
	Natriumsuccinat	20 g/l
	Bleion	1,0 mg/l
	pH	4,6
10	Temperatur	85° C
	Zeit	15 min

Unter Verwendung einer Lösung für stromloses Vernickeln der nachfolgend gezeigten Zusammensetzung wurde ein chemisches Vernickeln während 15 min unter den nachfolgend gezeigten Bedingungen durchgeführt, um einen Nickelüberzug von 3,0 µm Dicke auf dem Nickelgrundüberzug abzuscheiden.

Nickelüberzug

	Nickelsulfat	20 g/l
20	Natriumhypophosphit	20 g/l
	Äpfelsäure	10 g/l
	Natriumsuccinat	20 g/l
	Bleion	1,0 mg/l
25	Natriumthiosulfat	1,0 mg/l
	pH	4,6
	Temperatur	85° C
	Zeit	15 min

Dann wurde eine Vorplattierung während 7 min auf dem zweifach nickelplattierten Kupferstreifen in einer Lösung für stromloses Vorvergolden der gleichen Zusammensetzung unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt und danach eine Goldplattierung während 20 min in einer Lösung für stromloses Dickvergolden der gleichen Zusammensetzung unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt, wodurch ein dicker Goldüberzug von 0,5 µm Dicke abgeschieden wurde.

Der plattierte Streifen wurde an der Luft bei 150° C während 4 h gehalten, bevor sein äußeres Aussehen geprüft wurde. Es konnte keine Verfärbung gesehen werden und die äußere Erscheinung war dieselbe wie unmittelbar nach dem Plattieren.

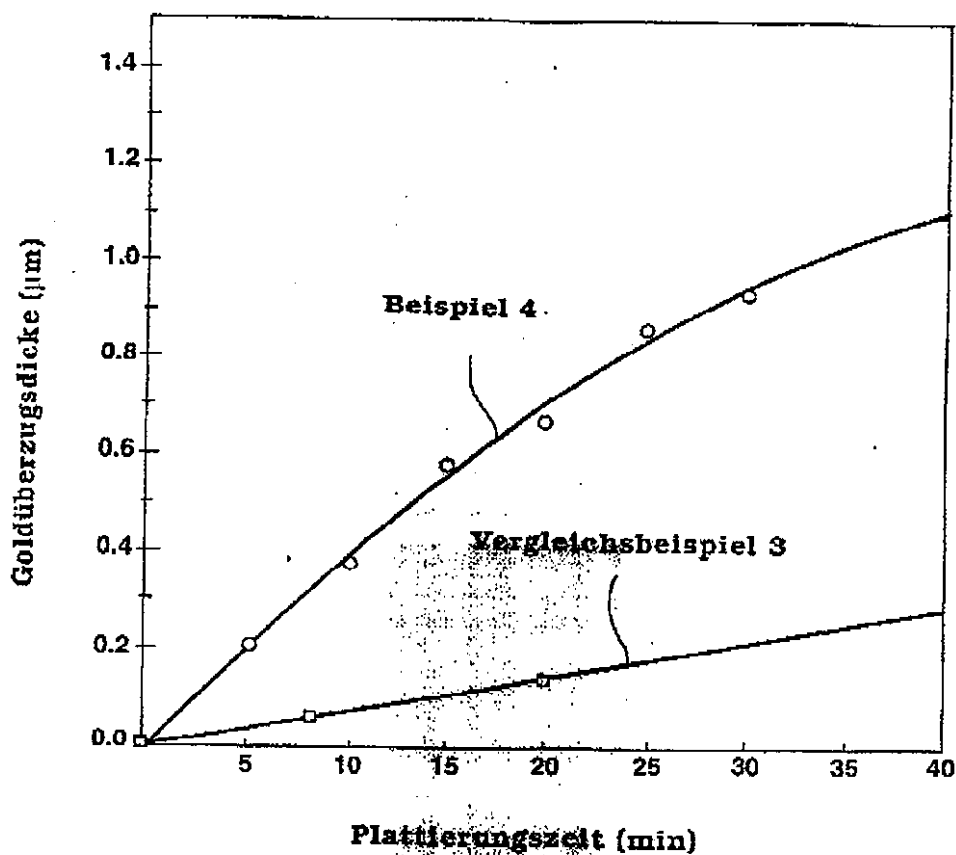
Mittels der gleichen Prüfung war eine ähnliche Probe ohne Nickelgrundüberzug leicht verfärbt, obwohl sie für die praktische Verwendung vollkommen akzeptabel war.

Patentansprüche

1. Lösung für das außenstromlose Vernickeln umfassend ein wasserlösliches Nickelsalz, ein Reduktionsmittel, einen Komplexbildner und eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung.
2. Lösung für das außenstromlose Vernickeln nach Anspruch 1, wobei die Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung aus der Thiosulfat, Disulfonat, Polysulfonat und Dithionit umfassenden Gruppe gewählt wird.
3. Verfahren zum außenstromlosen Vernickeln, umfassend den Schritt des Eintauchens eines Werkstücks in ein Bad für außenstromloses Vernickeln, umfassend ein wasserlösliches Nickelsalz, ein Reduktionsmittel, einen Komplexbildner und eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung, wodurch auf dem Werkstück chemisch ein Nickelüberzug abgeschieden wird.
4. Verfahren zum außenstromlosen Dickvergolden, umfassend die Schritte:
Eintauchen eines Werkstücks in ein Bad für außenstromloses Vernickeln, umfassend ein wasserlösliches Nickelsalz, ein Reduktionsmittel, einen Komplexbildner und eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung, wodurch auf dem Werkstück chemisch ein Nickelüberzug abgeschieden wird, und
Eintauchen des vernickelten Werkstücks in ein Bad für außenstromloses Vergolden, wodurch auf dem Werkstück chemisch ein Goldüberzug abgeschieden wird.
5. Verfahren zum außenstromlosen Dickvergolden nach Anspruch 4, umfassend weiterhin den Schritt des Eintauchens eines Werkstücks in ein Bad für außenstromloses Vernickeln, das keine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung enthält, wodurch auf dem Werkstück chemisch ein Nickelgrundüberzug abgeschieden wird, vor dem Schritt des Eintauchens des Werkstücks in ein Bad für außenstromloses Vernickeln, das eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung enthält.
6. Verfahren zum außenstromlosen Dickvergolden nach Anspruch 4 oder 5, wobei das Bad für außenstromloses Vergolden ein Goldcyanidsalz als Goldquelle enthält und einen pH von 4 bis 9 aufweist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

FIG. 1



ZEICHNUNGEN SEITE 2

Nummer:

DE 196 39 174 A1

Int. Cl. 6:

C 23 C 18/34

Offenlegungstag:

24. April 1997

FIG.2

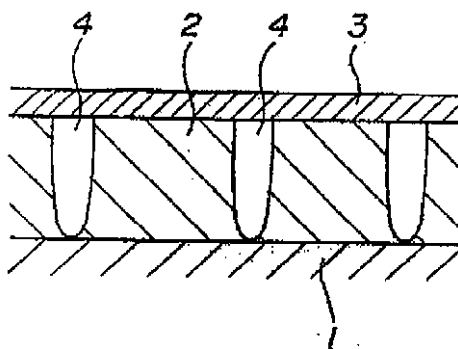
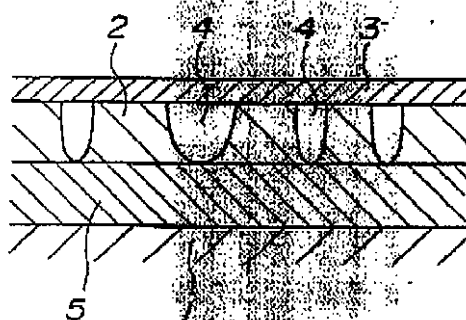


FIG.3



702 017/505